УДК 541.14

ФОТОЛИЗ ГЕТЕРОСИСТЕМ "АЗИД СВИНЦА – КАДМИЙ"

Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова

Кемеровский государственный университет
E-mail: epsur@kemsu.ru

Масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования продуктов фотолиза гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd в зависимости от интенсивности падающего света ($1\cdot10^{13}...1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$). Создание гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения PbN_6(Ам) приводит к расширению области спектральной чувствительности азида свинца, а предварительная обработка их светом λ=365 нм – к увеличению скорости фотолиза. В результате анализа вольтамперных характеристик, контактной фотоЭДС, контактной разности потенциалов построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd, включающая: генерацию, рекомбинацию, перераспределение неравновесных носителей в контактном поле, формирование микрогетерогенных систем PbN_6(Ам)–Pb (продукт фотолиза) и образование азота.

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–6]. Постановка подобных исследований, наравне с их технической актуальностью [3, 4, 6], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел

[1, 2, 4, 5]. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [7]. Относительно несложный состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фоторазложения делают АТМ удобными модельными объектами исследований [8, 9]. Было установлено [10–12], что создание контактов АТМ с полупроводниками, наряду с изменением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов, приводит к расширению области спектральной чувствительности.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd до, в процессе и после предварительного разложения, и выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения кадмием фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азида свинца.

Объекты и методы исследования

Азид свинца марки Ам – PbN_6(Ам) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, медленным (в течение 60 мин) сливанием "струя в струю" водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3 и T = 293 K. Гетеросистемы PbN_6(Ам)–Cd готовили перемешиванием дозированных количеств азида свинца и кадмия в сухом состоянии и в этиловом спирте с последующей сушкой и прессованием таблеток при давлении $1\cdot10^3$ кг·см$^{-2}$, а также нанесением тонкого слоя кадмия на таблетки азида свинца методом термического испарения при давлении ~10^{-4} Па, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Толщина слоя металла варьировалась в пределах 500...1500 Å. При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза ($V_ф$), фототока ($i_ф$) и фотоЭДС ($U_ф$) учитывались потери на прохождение света через металлические пленки.

Измерения кинетических кривых $V_ф$, $i_ф$ и $U_ф$ образцов осуществляли при давлении ~10^{-5} Па. В качестве датчика при измерении $V_ф$ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации молекулярного азота. Измерения $i_ф$ и $U_ф$ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [12]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении ~10^{-4} Па, используя устройство [13], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8⁰/d [11]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, кадмием и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [14].

Результаты и обсуждение

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза гетеросистем PbN6(A)-Cd в зависимости от интенсивности (I=$1\cdot10^{13}$...$1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$·с$^{-1}$) и спектрального состава падающего света (λ=300...1500 нм) были установлены следующие экспериментальные факты.

Создание контактов PbN_6(Ам) с Cd наряду с уменьшением $V_ф$ в области собственного поглощения азида свинца не приводит к изменению формы кинетических кривых $V_ф$ PbN_6(Ам) (рис. 1). Форма кинетических кривых и значения Vф гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd зависят от интенсивности падающего света, а также предварительных тепловой и световой обработок образцов. При освещении гетеросистем светом из области собственного поглощения азида свинца в интервале интенсивностей $2{,}6\cdot10^{14}$...$1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$·с$^{-1}$ реализуются кинетические кривые, для которых характерно наличие четко выраженных четырех участков. В начальный момент освещения $V_ф$, быстро достигнув максимальных значений (начальный участок – I), уменьшается и принимает постоянные значения (стационарный участок – II). Далее $V_ф$ возрастает до определенной величины (участок возрастания – III) и остается неизменной (участок насыщения – IV).

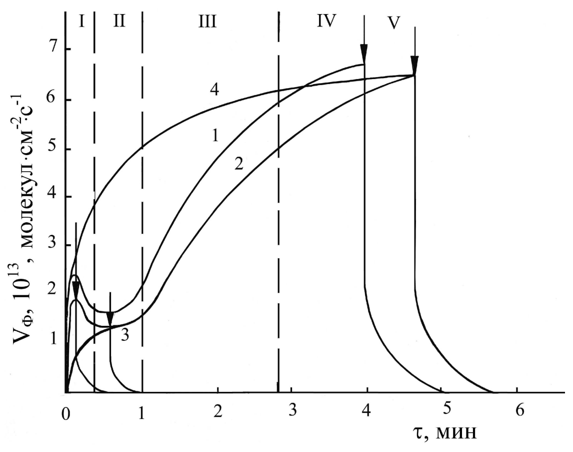


Рис. 1. *Кинетические кривые скорости фотолиза (VФ) PbN_6(Ам) (1) и PbN_6(Ам)–Cd (2–4) при λ=365 нм и интенсивности падающего света $2\cdot10^{15}$ см$^{-2}$·с$^{-1}$ до (1, 2) и после прерывания освещения на II (3) и IV (4) участках кинетических кривых $V_Ф$. Стрелками обозначены моменты выключения света*

По мере понижения интенсивности падающего света, $V_ф$ уменьшается, продолжительность стационарного участка увеличивается, наклон участка III уменьшается. Продолжительная обработка образцов PbN_6(Ам)–Cd светом, теплом в восстановительной среде уменьшает (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетической кривой

$V_ф$. Повторное (после предварительного прерывания света на I и II участках) облучение образцов не приводит к заметному изменению $V_ф$ на II, III, IV участках кинетической кривой $V_ф$ (рис. 1 кривая 3). Предварительное экспонирование образцов в течение времени достижения участка IV приводит к монотонному увеличению значений $V_ф$ до постоянных значений (рис. 1, кривая 4). Последующая обработка гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd красным светом в окислительной среде, хранение при P=101,3 кПа и T=293 К и при давлении $1\cdot10^{-3}$ Па (в течение 1 мес.) приводит к частичному восстановлению формы кинетической кривой $V_ф$. После прекращения освещения на разных участках кинетических кривых $V_ф$ наблюдается темновое постгазовыделение (рис. 1). Кривые темнового постгазовыделения спрямляются в координатах $\ln C_{N_2}=f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{N_2}=f(\tau)$ оценены значения констант скорости (k) процессов, ответственных за темновое постгазовыделение после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых $V_ф$ (табл. 1).

Таблица 1. *Константы скорости темнового постгазовыделения*

Образец	k, $с^{-1}$		
	Участки кинетической кривой $V_ф$		
	I	II	III
PbN_6(Ам)–Cd	$(3{,}10\pm0{,}11)\cdot10^{-2}$	$(3{,}20\pm0{,}05)\cdot10^{-2}$	$(2{,}10\pm0{,}13)\cdot10^{-3}$

Исследование закономерностей формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd проводили путем измерения спектров ДО образцов до и после обработки их светом λ=365 нм в интервале интенсивностей падающего света $2\cdot10^{15}...6\cdot10^{13}$ $см^{-2}\cdot с^{-1}$. Было установлено, что наряду с отсутствием заметного влияния кадмия на длинноволновый порог ДО азида свинца, создание контактов азида свинца с кадмием приводит к уменьшению ДО азида в длинноволновой области спектра (400...900 нм). При воздействии на гетеросистемы PbN_6(Ам)–Cd света из области собственного поглощения азида свинца на спектральных кривых ДО наблюдаются изменения. При временах облучения, соответствующих временам реализации I и II участков на кинетических кривых $V_ф$ наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО появляется максимум при 400...450 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка возрастания $V_ф$ на участке III) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволновую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при T=293 К и P=101,3 кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области $\lambda\geq400$ нм.

Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения концентрации фотолитического металла ($C_{ме}$), рассчитанные по результатам измерений кинетических кривых $V_ф$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd в процессе облучения (рис. 2). Совпадение зависимостей свидетельствует о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd обусловлены образованием свинца – продукта фотолиза азида свинца. Причем, твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd образуются в стехиометрическом соотношении, в основном на поверхности образцов. В табл. 2 приведены значения констант скорости фотолиза PbN_6(Ам) и гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S=f(\tau)$, $\ln C_{Me}=f(\tau)$. Из табл. 2 следует, что значения констант фотолиза азида свинца и гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd практически совпадают.

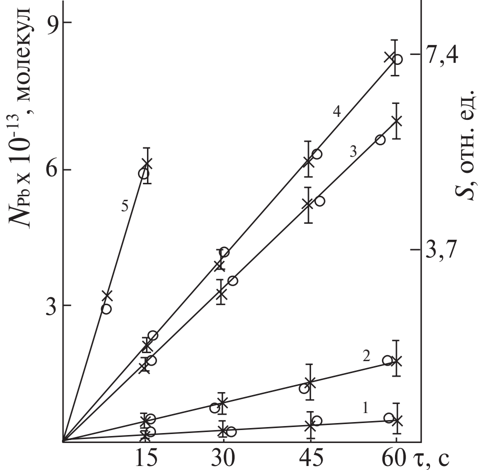


Рис. 2. *Сопоставление количества фотолитического свинца (N_{Pb},×) и площадей (S,o), соответствующих изменению диффузного отражения PbN_6(Ам)–Cd в зависимости от интенсивности светового потока I, $см^{-2}\cdot с^{-1}$: 1) $6{,}1\cdot10^{13}$, 2) $1{,}8\cdot10^{14}$, 3) $5{,}0\cdot10^{14}$, 4) $1{,}4\cdot10^{15}$, 5) $2{,}0\cdot10^{15}$*

На рис. 3 приведены кривые спектрального распределения $V_ф$ и $i_ф$, построенные по стационарным значениям $V_ф$ и $i_ф$. Видно, что в результате создания гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd наряду с уменьшением $V_ф$ и $i_ф$ в собственной области поглощения азида свинца на кривых спектрального распределения $V_ф$ и $i_ф$ появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности.

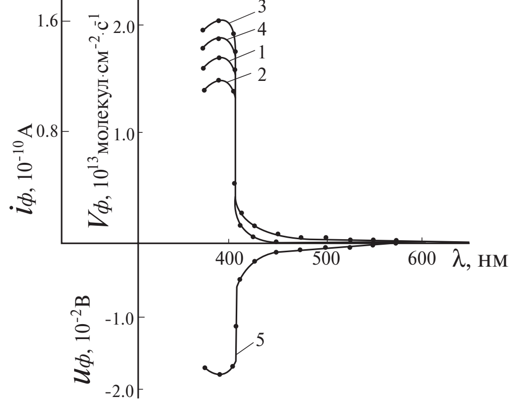


Рис. 3. *Спектральное распределение скорости фотолиза (1, 2), фототока (3, 4), фотоЭДС (5) PbN_6(Ам) (1, 3) и PbN_6(Ам)–Cd (2, 4, 5) при I = $2\cdot10^{15}$ $см^{-2}$ $с^{-1}$*

Таблица 2. *Константы скорости фотолиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1ф}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1ДО}$), $I=3,17\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$*

Образец	$k_{1ф}$, с$^{-1}$	$k_{1ДО}$, с$^{-1}$
PbN_6(Ам)	$(5,90\pm0,47)\cdot10^{-2}$	$(5,80\pm0,48)\cdot10^{-2}$
PbN_6(Ам)–Cd	$(6,00\pm0,55)\cdot10^{-2}$	$(5,80\pm0,50)\cdot10^{-2}$

Таблица 3. *КРП между образцами и электродом сравнения из платины при T=293 К*

Образец	КРП, В	
	P=101,3 кПа	$P=1\cdot10^{-5}$ Па
PbN_6(Ам)	+0,28	+0,46
Cd	+0,60	+0,61

Для выяснения энергетического строения контактов азида свинца с кадмием и причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлами $V_ф$ и $i_ф$ азида свинца в разных спектральных областях, были выполнены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ), $U_ф$ гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd, а также измерены значения КРП между PbN_6(Ам), Cd и электродом сравнения из платины. На рис. 3 показано спектральное распределение $U_ф$ гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd. Видно, что кривые спектрального распределения $V_ф$, $i_ф$ и $U_ф$ коррелируют, а знак $U_ф$ отрицателен со стороны PbN_6(Ам). Из анализа ВАХ и результатов измерений $U_ф$ и КРП (табл. 3) было установлено, что в области контакта азида свинца с кадмием образуется антизапорный слой.

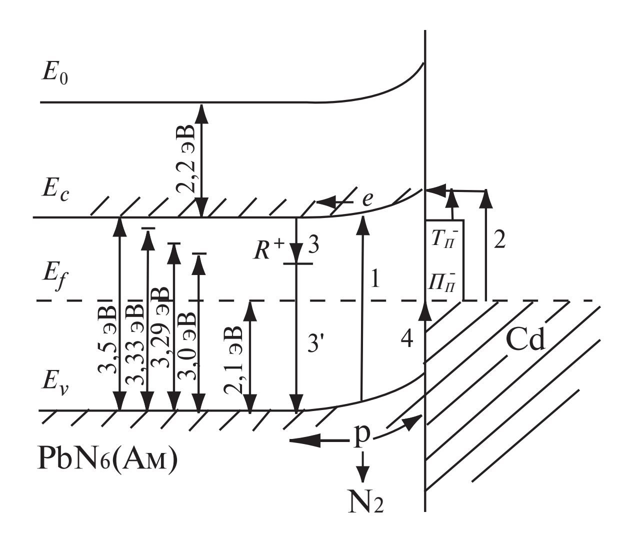


Рис. 4. *Диаграмма энергетических зон гетеросистемы PbN_6(Ам)–Cd. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации*

Полученные в настоящей работе и ранее [8–12, 14, 15] результаты исследований свидетельствуют: во-первых, о контактной фотоэлектрической природе эффектов изменения кадмием $V_ф$ и $i_ф$ азида свинца в разных спектральных областях; во-вторых, о наличии на границе контактов азида свинца с кадмием достаточно высокой плотности поверхностных электронных состояний. Это следует из установленных экспериментальных фактов:

1. Отсутствие (ожидаемого из результатов измерений КРП – табл. 3) эффектов "выпрямления" на ВАХ гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd.
2. Корреляция кривых спектрального распределения $V_ф$, $i_ф$ и $U_ф$.
3. Формирование $U_ф$ для гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела.
4. Наличие у азида свинца до контакта с кадмием антизапорного поверхностного слоя [14–16].

Мы полагаем, что при создании контакта азида свинца с кадмием в результате электронных переходов, заряжающих поверхность кадмия положительно, уменьшается высота потенциального барьера, обусловленного поверхностными электронными состояниями азида свинца. При этом уровень химического потенциала на поверхности азида свинца должен сместиться к дну зоны проводимости – это приведет к увеличению отрицательного заряда на поверхностных электронных состояниях. Такое увеличение будет компенсировать изменение высоты потенциального барьера контактной разности потенциалов.

Диаграмма энергетических зон гетеросистем PbN_6(Ам)–Cd, при построении которой использованы результаты исследований спектрального распределения $V_Ф$, $i_Ф$ и $U_Ф$ (рис. 3), КРП (табл. 3) [14], внешней фотоэмиссии [15], спектров ДО приведена на рис. 4.

При воздействии на образцы PbN_6(Ам)–Cd света из области собственного поглощения азида свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (переход 1, рис. 4)

$$N_3^- \rightarrow p + e$$

и фотоэмиссия электронов из металла в зону проводимости PbN_6(Ам) (переход 2, рис. 4).

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой $V_ф$, составляет 0,002...0,01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (переходы 3, рис. 4):

$$T^+ + e \rightarrow T^0 + p \rightarrow T^+,$$

где T^+ – центр рекомбинации.

Генерируемые в области пространственного заряда азида свинца неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) и поверхностных электронных состояний контакта (ПЭСК) с переходом дырок на уровни СПЭС ($T_П^-$) и ПЭСК ($П_К^-$)

$$p + T_П^- \rightarrow T_П^0 \text{ и } p + П_К^- \rightarrow П_К^0.$$

При этом формируется $U_ф$ отрицательного знака со стороны PbN_6(Ам) (рис. 3). При воздействии на гетеросистемы PbN_6(Ам)–Cd света из области λ=510...400 нм имеет место фотоэмиссия электронов с уровней ПЭСК (либо металла) в зону прово-

димости азида свинца. Формирование $U_ф$ отрицательного знака со стороны азида свинца свидетельствует о возможности осуществления таких переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию $U_ф$ (и смещению энергетических уровней у азида свинца), имеют место потоки равновесных носителей заряда через границу раздела. В итоге, концентрация дырок в области пространственного заряда азида свинца будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в области пространственного заряда азида свинца приведет к соответствующему изменению $i_Ф$ (p-типа) и $V_ф$ по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:

$$p+V_к^- \to V_к^0+p \to V_к^+ \to 3N_2+2V_а^++V_к^-,$$

где $V_к^+$ и $V_а^-$ – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что СПЭС и ПЭСК являются центрами формирования фотолитического металла

$$Т_П^0+Me^+ \to (Т_ПMe)^++e \to (Т_ПMe)^0 \to \ldots \to (Т_ПMe_m)^+,$$

$$П_К^0+Me^+ \to (П_КMe)^++e \to (П_КMe)^0 \to \ldots \to (П_КMe_m)^+.$$

Наблюдаемое уменьшение $V_ф$ на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы PbN_6(Ам)–Pb (продукт фотолиза) [16]. Генерированные в области пространственного заряда азида свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода PbN_6(Ам) и фотолитического свинца, с переходом неравновесных дырок из валентной зоны азида свинца в свинец

$$(Т_ПMe_m)^-+p \to (Т_ПMe_m)^0,\ (П_КMe_m)^-+p \to (П_КMe_m)^0.$$

Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из фотолитического свинца в азид свинца. Эти процессы, во-первых, приводят к изменению концентрации дырок и, как следствие, к изменению $V_ф$ (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию ионов к растущим частицам [16]:

$$(Т_ПMe_m)^0+Me^+ \to (Т_ПMe_{m+1})^+,\ (П_КMe_m)^0+Me^+ \to (П_КMe_{m+1})^+.$$

В процессе фотолиза граница раздела контактов PbN_6(Ам)–Cd покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотоэлектрические процессы в гетеросистемах азид свинца – кадмий будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе раздела PbN_6(Ам)–Pb (продукт фотолиза).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilard J.J. Possible use of certain metallic azides for the development of dry photographic process // J. Photog. Science. – 1971. – V. 19. – P. 25–37.
2. Levy B., Lindsey M. Semiconductor sensitization of photosensitive materials. Part II / Spectral sensitization silver halides with PbO – photographic diode // Phot. Sci. and Eng. – 1973. – V. 17. – № 2. – P. 135–141.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
4. Горяев М.А., Пименов Ю.Д. Управление процессами формирования изображения в неорганических светочувствительных материалах // Успехи научной фотографии. – 1980. – Т. 20. – С. 96–105.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
6. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 288 с.
7. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. – М.: Иностранная литература, 1962. – 243 с.
8. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. Катализ фоторазложения азида серебра продуктами реакции // Химическая физика. – 1999. – Т. 18. – № 2. – С. 44–46.
9. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И., Расматова С.В. Образование серебра в процессе фотолиза азида серебра // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2000. – Т. 45. – № 4. – С. 14–20.
10. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азида серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74. – № 5. – С. 927–933.
11. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра – оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
12. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца – металл // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.
13. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суровой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
14. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода электрона из азидов серебра, свинца и таллия // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 162–164.
15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. Закономерности образования твердофазного продукта фотолиза азида серебра // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 10. – С. 68–71.
16. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Сирик С.М., Шурыгина Л.И., Расматова С.В. Формирование под действием света гетеросистем "азид свинца – свинец" // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2001. – Т. 46. – № 3. – С. 1–9.